



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 19 453 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/10
H 01 M 4/86

⑳ Aktenzeichen: 198 19 453.6
㉔ Anmeldetag: 30. 4. 98
④③ Offenlegungstag: 11. 11. 99

DE 198 19 453 A 1

⑦① Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦④ Vertreter:
Rox, T., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 40472
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Blaß, Günter, 52249 Eschweiler, DE; Buchkremer,
Hans Peter, Dr., 52525 Heinsberg, DE; Stöver,
Detlev, Prof. Dr., 52382 Niederzier, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 43 14 323 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ SOFC-Brennstoffzelle mit einer Anodenzwischenschicht

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine SOFC-Brennstoffzelle mit einem Feststoffelektrolyten der aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) besteht, mit einer Anode und mit einer Anodenzwischenschicht, wobei die Anodenzwischenschicht zwischen dem Elektrolyten und der Anode angeordnet ist und wobei die Anode und die Anodenzwischenschicht aus einem aus Nickel und aus YSZ hergestellten Cermet bestehen, der eine Porosität aufweist, bei der das technische Problem, die elektrochemische Reaktivität der Anodenzwischenschicht zu vergrößern, um somit einen höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu erreichen, dadurch gelöst ist, daß in der Anodenzwischenschicht die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ im wesentlichen gleich groß sind.

DE 198 19 453 A 1

Die Erfindung betrifft SOFC-Brennstoffzelle mit einer Anodenzwischenschicht, wobei die Brennstoffzelle einen Feststoffelektrolyten aufweist, der aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxyd (YSZ) besteht. Weiterhin weist die Brennstoffzelle eine Anode und eine Anodenzwischenschicht auf, wobei die Anodenzwischenschicht zwischen dem Elektrolyten und der Anode angeordnet ist und wobei die Anodenzwischenschicht aus einem aus Nickel und aus YSZ hergestellten Cermet besteht, der eine Porosität aufweist.

Weiterhin weist eine Brennstoffzelle eine Kathode auf. Der Kathode wird ein Oxydationsmittel, z. B. Luft, und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff, zugeführt. Weiterhin handelt es sich bei der SOFC-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) um eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die bei einer Betriebstemperatur von bis zu 1000°C betrieben wird.

An der Kathode einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Oxydationsmittels Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen passieren den Elektrolyten und rekombinieren auf der Anodenseite mit dem vom Brennstoff stammenden Wasserstoff zu Wasser. Mit der Rekombination werden Elektronen freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt.

Der Feststoffelektrolyt einer SOFC-Brennstoffzelle ist für O^{2-} -Ionen leitfähig, leitet dagegen jedoch keine Elektronen. Dabei wird üblicherweise Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxyd, YSZ, als Material für den Feststoffelektrolyten verwendet. Der Feststoffelektrolyt ist zunächst gasdicht, um ein Durchtreten des Oxydationsmittels oder des Brennstoffes durch den Feststoffelektrolyten zu verhindern. Weiterhin ist der Elektrolyt möglichst dünn, damit die Wanderung der O^{2-} -Ionen erleichtert wird, der ohmsche Widerstand für die O^{2-} -Ionen also gering ist.

Ein typischer Aufbau einer Brennstoffzelle besteht darin, z. B. die Anode oder die Kathode in Form eines ca. 2000 µm starken Substrats auszugestalten, das mit dem Material des Elektrolyten beschichtet ist. Dabei liegt die Dicke des Elektrolyten im Bereich von unter 20 µm, so daß eine Betriebstemperatur von lediglich 700-800°C für eine ausreichende O^{2-} -Leitfähigkeit genügt. Dabei ergibt sich in vorteilhafter Weise, daß die gesamte Zelle mechanisch stabil ist. Statt der Anode oder der Kathode kann auch ein Träger mit einer Dicke von ca. 2000 µm verwendet werden, auf den als dünne Schichten die Anode, die Anodenzwischenschicht, der Elektrolyt und die Kathode aufgebracht werden.

Wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, besteht die Anode aus einer Keramik, die sowohl gasdurchlässig als auch elektrisch leitend ist. Da die keramischen Werkstoffe prinzipiell elektrisch isolierende Eigenschaften aufweisen, ist der Keramik der Anode ein Metallanteil zugefügt. Weiterhin darf das Material der Anode, das mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, bei den hohen Betriebstemperaturen keine chemische Reaktionen hervorrufen. Schließlich muß das Material der Anode an die Temperatúrausdehnung der gesamten Brennstoffzelle angepaßt sein, damit bei den hohen Temperaturunterschieden zwischen der Betriebstemperatur und der Ruhetemperatur keine mechanischen Spannungen innerhalb der Brennstoffzelle auftreten.

Als Material für die Anode wird eine Mischung aus einem Metall und einer Keramik, ein sogenannter "Cermet", verwendet, der einerseits aus Nickel und andererseits aus YSZ besteht. Weiterhin weist der Cermet einen Anteil von Poren auf, so daß die Gasdurchlässigkeit der Anode gewährleistet ist.

Bei der Herstellung einer Brennstoffzelle wird zunächst ein Gemisch aus Nickeloxyd und YSZ zu einem Substrat

gesintert. Anschließend wird, die Anodenzwischenschicht als dünne Schicht aufgetragen, die im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die Anode aufweist, jedoch insgesamt kleinere Nickeloxyd- und YSZ-Partikel sowie kleinere Poren aufweist. Anschließend wird der Elektrolyt, der vollständig aus YSZ besteht, aufgebracht und gesintert. Schließlich wird die Kathode, beispielsweise bestehend aus Perovskit, aufgesprüht. Eine Mehrzahl von derartigen Brennstoffzellen wird zu einem Stapel zusammengebaut und anschließend unter Zugabe von Wasserstoff erneut erhitzt.

Dabei tritt eine Reduktion des Nickeloxyds auf, wobei der bei der Reduktion frei werdende Sauerstoff mit dem zugeführten Wasserstoff reagiert und in der Keramik zu Wasser umgesetzt wird. Bei der Reduktion erfolgt also eine Umsetzung des Nickeloxyds in Nickelmetall. Da Sauerstoff frei wird, verändert sich bei der Reduktion die Größe der Nickeloxyd- bzw. Nickelpartikel, während gleichzeitig die Anzahl der Poren vergrößert wird.

Insgesamt ergibt sich somit eine Anodenzwischenschicht, bei der eine mittlere Porengröße vorliegt, die um einen Faktor 2 bis 5 oder mehr kleiner als die Porengröße des Anodensubstrates ist. Dieses wirkt sich vorteilhaft auf die elektrochemische Reaktivität aus. Denn die elektrochemischen Reaktionen finden an den sogenannten Drei-Phasenpunkten statt, bei denen Nickel, YSZ und Poren aneinandergrenzen. Je kleiner die Nickel- und die YSZ-Partikel sind und je kleiner die Poren sind, desto mehr Drei-Phasenpunkte existieren in der Anodenfunktionsschicht. Dabei muß gewährleistet sein, daß die Nickel-Partikel in Kontakt miteinander stehen, damit die elektrische Leitfähigkeit der Anodenzwischenschicht gewährleistet ist. Andererseits müssen auch die YSZ-Partikel in Kontakt miteinander stehen, damit die Leitfähigkeit für die O^{2-} -Ionen gewährleistet ist.

Der Grund für die besondere Ausgestaltung der Anodenzwischenschicht liegt darin, daß die elektrochemische Reaktion im wesentlichen im Bereich der Grenzschicht zwischen der Anode und dem Elektrolyten stattfindet, so daß nur dieser Grenzschichtbereich besondere Eigenschaften aufweisen muß. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn die restliche Anode relativ große Poren aufweist, damit einerseits in ausreichender Menge Wasserstoff der Anodenzwischenschicht zugeführt werden kann und andererseits das sich bildende Wasser aus der Anode abgeleitet werden kann. Somit wird eine Vergiftung und Funktionsuntüchtigkeit der Anode verhindert.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, daß zur Gewährleistung der Leitfähigkeit die Anode mindestens 30 Vol.% Nickel aufweisen muß. Andererseits ist aus dem Stand der Technik bekannt, daß sowohl die Anode als auch die Anodenzwischenschicht in ihrer Temperatúrausdehnung an die Temperatúrausdehnung des Elektrolyten angepaßt sein muß. Daher wurden im Stand der Technik für Anoden Cermets verwendet, bei denen die Volumenanteile von Nickel und von YSZ ein Verhältnis von 40 : 60 aufweisen. (Im Stand der Technik wird dieses häufig durch 40 Vol.% Nickel und 60 Vol.% YSZ beschrieben, wobei jedoch der Volumenanteil der Poren unberücksichtigt bleibt.)

Die zuvor beschriebene Zusammensetzung der Anodenfunktionsschicht weist jedoch den Nachteil auf, daß der Volumenanteil des Nickels und auch der Volumenanteil der Poren im Verhältnis zum Volumenanteil des YSZ zu gering ist, um eine optimale Anzahl von Drei-Phasenpunkten zu erzielen. Dieses wurde im Stand der Technik jedoch wegen der Notwendigkeit der Stabilisierung der Anodenzwischenschicht in Kauf genommen, da die Anodenfunktionsschicht wie auch die Anode an die Temperatúrausdehnung des Feststoffelektrolyten angepaßt war. Dieses erforderte - wie oben

beschrieben – den hohen Anteil von YSZ.

Der Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, die elektrochemische Reaktivität der Anodenzwischenschicht zu vergrößern, um somit einen höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu erreichen.

Das zuvor aufgezeigte technische Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der Anodenzwischenschicht die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ im wesentlichen gleich groß sind. Dieser erfindungsgemäßen Ausbildung der Anodenzwischenschicht liegt die Erkenntnis zugrunde, daß zwar die Anode aufgrund ihrer Dicke sicherlich an die Temperaturexpansion des Feststoffelektrolyten angepaßt werden muß, daß jedoch die dünne Anodenzwischenschicht wegen ihrer geringen Dicke nur in erheblich geringerer Weise mechanischen Spannungen ausgesetzt ist, die durch ein unterschiedliches Temperaturexpansionsverhalten relativ zum Feststoffelektrolyten auftreten. Somit ist es möglich, den Volumenanteil des YSZ zugunsten des Nickelvolumenanteils zu verringern.

Da als Ausgangsstoff Nickeloxyd verwendet wird, das durch eine Reduktion in Nickel unter Freisetzung von Sauerstoff umgesetzt wird, wird durch die Verwendung eines größeren Nickeloxydanteils beim Ausgangsmaterial auch die Anzahl der Poren vergrößert, die im fertigen Material der Anodenzwischenschicht vorhanden sind. Ein höherer Nickel-Gehalt führt somit zwangsläufig auch zu einer Erhöhung der Porosität.

In bevorzugter Weise weichen in der Anodenzwischenschicht die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ um weniger als 5 Vol.% voneinander ab. Dadurch wird sichergestellt, daß die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ im wesentlichen gleich groß sind.

Weiterhin ist in bevorzugter Weise der Volumenanteil der Poren in der Anodenzwischenschicht im wesentlichen gleich groß wie die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ. Dabei wird in bevorzugter Weise angestrebt, daß der Volumenanteil der Poren im wesentlichen weniger als 10 Vol.% von den Volumenanteilen der Komponenten Nickel und YSZ abweicht. Dadurch wird insgesamt in vorteilhafter Weise erreicht, daß das Verhältnis der Volumenanteile von Nickel, YSZ und Poren nahe bei 1 : 1 : 1 liegt.

In weiter bevorzugter Weise beträgt die Dicke der Anodenzwischenschicht weniger als 50 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm und insbesondere zwischen 0,5 und 5 µm. Dadurch wird in vorteilhafter Weise erreicht, daß durch die Verringerung des Volumenanteils des YSZ die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur einen geringen Einfluß auf die Stabilität des Verbundes aus Elektrolyten, Anodenzwischenschicht und Anode ausübt.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel einer Beschichtung eines Anodensubstrates mit einer Anodenfunktionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung im Detail beschrieben.

Zunächst wird eine Funktionsschichtsuspension aus 28,33 g NiO-Pulver und 14,9 g YSZ-Pulver hergestellt, so daß sich ein Volumenverhältnis von Ni/YSZ von 1 : 1 ergibt. Das NiO-Pulver und das YSZ-Pulver werden in eine Flasche eingewogen und mit 62,5 ml Ethanol, 0,5 g Polyethylenimin (PEI) und 50 g Mahlkugeln aus YSZ mit einem Durchmesser von ungefähr 0,5 mm versetzt. Anschließend wird die Funktionsschichtsuspension ca. 100 Stunden auf einer Rollenbank mit 100 U/min gemahlen.

Danach werden die Kugeln von der Funktionsschichtsuspension abgetrennt und die Funktionsschichtsuspension wird mit Ethanol verdünnt, so daß ein Gesamtfeststoffgehalt von 50 g/l resultiert.

Für eine Beschichtung mit einer Anodenfunktionsschicht wird das vorgereinigte Anodensubstrat auf eine einwand-

freie Oberfläche und unbeschädigte Ecken und Kanten kontrolliert. Danach wird das Anodensubstrat mit Ethanol getränkt und in eine Gießapparatur eingebaut und waagrecht ausgerichtet. Ein vorgegebenes Volumen der Funktionsschichtsuspension, das entsprechend der Substratgröße, der geforderten Funktionsschichtdicke und dem Feststoffgehalt der Funktionsschichtsuspension berechnet wird, wird abgemessen und auf das doppelte Volumen verdünnt. Anschließend wird die verdünnte Funktionsschichtsuspension auf das eingebaute Anodensubstrat aufgegeben. Durch Beaufschlagen mit einem leichten Unterdruck von 150–300 Torr wird das Lösungsmittel der Funktionsschichtsuspension nach unten durch das Anodensubstrat abgesaugt, so daß der Feststoff bestehend aus NiO/YSZ an der Oberfläche des Anodensubstrats eine Schicht ausbildet.

Beispielsweise werden für eine Anodensubstratfläche von 120 × 120 mm² 6 ml Funktionsschichtsuspension auf 12 ml verdünnt, wobei eine Schichtdicke der herzustellenden Anodenfunktionsschicht von 5 µm erzielt werden soll.

Nach der Ausbildung der Schicht aus NiO/YSZ auf der Oberfläche des Anodensubstrats wird das Anodensubstrat aus der Gießapparatur ausgebaut und bei Raumtemperatur und an Luft ca. 3 bis 15 Std. getrocknet. Anschließend wird der Verbund aus Anodensubstrat und Anodenfunktionsschicht bei ca. 1000°C 3 Std. calciniert. Anschließend kann der calcinierte Verbund aus Anodensubstrat und Anodenfunktionsschicht mit der Elektrolytschicht versehen werden und der Verbund aus der Anode, der Anodenfunktionsschicht und dem Elektrolyten wird bei 1400°C gesintert. Anschließend wird die Kathode aufgebracht und bei 1200°C gesintert. Eine vorgegebene Anzahl von derartigen Brennstoffzellen werden zu einem Stapel miteinander verbunden und unter Anwendung von Wasserstoff reduziert. Bei der Reduktion wird das NiO zu Nickelmetall reduziert, wobei die Volumenverhältnisse in der Anodenfunktionsschicht der fertigen SOFC-Brennstoffzelle aus Nickel, YSZ und Poren ungefähr bei 1 : 1 : 1 liegt.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle

- mit einem Feststoffelektrolyten, der aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) besteht,
- mit einer Anode und
- mit einer Anodenzwischenschicht,
- wobei die Anodenzwischenschicht zwischen dem Elektrolyten und der Anode angeordnet ist und
- wobei die Anode und die Anodenzwischenschicht aus einem aus Nickel und aus YSZ hergestellten Cermet bestehen, der eine Porosität aufweist,

dadurch gekennzeichnet,

- daß in der Anodenzwischenschicht die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ im wesentlichen gleich groß sind.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Anodenzwischenschicht die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ um weniger als 5 Vol.-% voneinander abweichen.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Anodenzwischenschicht der Volumenanteil der Poren im wesentlichen gleich groß wie die Volumenanteile der Komponenten Nickel und YSZ ist.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Anodenzwischenschicht der Volumenanteil der Poren im wesentlichen weniger

als 10 Vol.-% von den Volumenanteilen der Komponenten Nickel und YSZ abweicht.

5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Anoden-zwischenschicht weniger als 50 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm, insbesondere zwischen 0,5 und 5 µm beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65